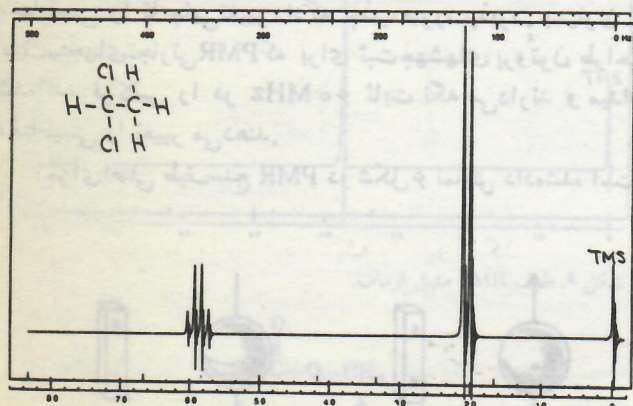
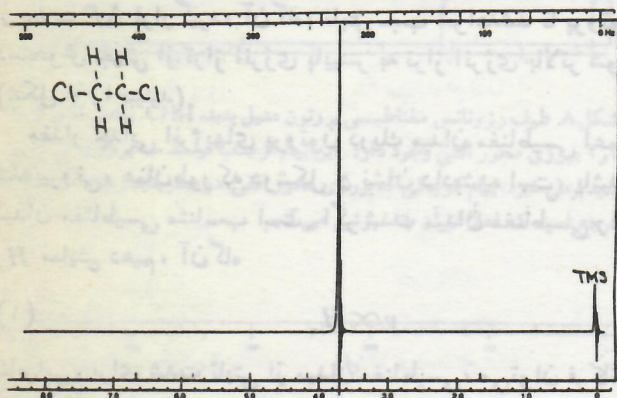


# طیف بینی رزونانس مغناطیسی پروتون

دونالد آ. مک کواری

می کند، عدد کوانتومی اسپین،  $m_s$ ، است. یادآوری می شود که عدد کوانتومی اسپین، تنها می تواند دو ارزش ممکن،  $1/2+$  و  $1/2-$ ، دارا باشد. عدد کوانتومی اسپین، به طور دقیق، یک کمیت مکانیک کوانتومی است، اما تفسیر ساده آن چنین است که الکترون در حول محور خود، مانند یک فرفره می چرخد و اینکه دو ارزش ممکن  $1/2+$ ، نمایشگر دو جهت ممکن برای چرخش پیرامون



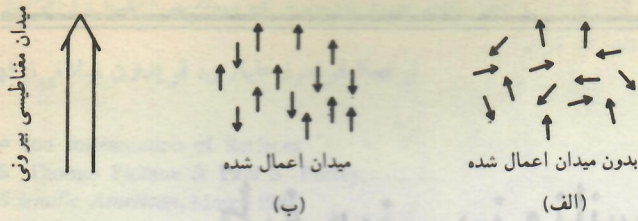
شکل ۱. طیفهای رزونانس مغناطیسی هسته (الف) ۲،۱-دی کلرواتان و (ب) ۱،۱-دی کلرواتان. این دو همپار ساختاری دی کلرواتان دارای طیفهای NMR کاملاً متفاوتی هستند. این تفاوت، نشانگر حساسیت طیف NMR یک مولکول برای تعیین ساختار آن مولکول است.

نوآموزان دانش شیمی اغلب می پرسند که ساختار یک مولکول چگونه به شیوه تجربی تعیین می شود. چگونه می توان دریافت که دو اتم کلر در دی کلرواتان بر روی یک اتم کربن قرار گرفته اند یا بر روی اتمهای متفاوت کربن؟ در سالهای دهه ۱۹۴۰، شیمیدانها، شماری از فنون طیف بینی را برای تعیین ساختارهای مولکولی مورد استفاده قرار دادند. منظور ما از فن طیف بینی، فنی است که برهم کنش مولکولها با انواع گوناگون تابش الکترو مغناطیسی رابه کار می گیرد. برخی از این فنون طیف بینی بر حسب ناحیه معینی از طیف الکترو مغناطیسی به کار گرفته شده، نامگذاری شده اند. برای نمونه، می توان از طیف بینی زیر قرمز، طیف بینی فرابنفش و طیف بینی ریز موج نام برد. در این مقاله درباره نوع ویژه ای از طیف بینی به نام طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) گفتگو خواهیم کرد. طیف بینی NMR، در دهه ۱۹۵۰ گسترش یافت و به صورت یکی از مفیدترین و توانمندترین ابزار برای تعیین ساختارهای مولکولی درآمد.

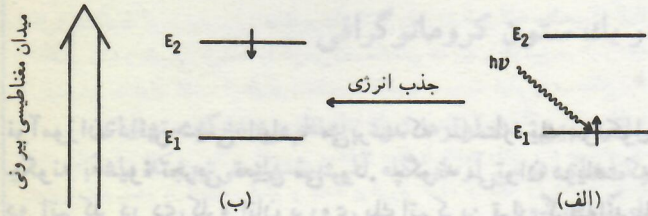
پیش از آغاز بحث درباره طیف بینی NMR، بهتر است ببینیم برخی از طیفهای NMR چگونه هستند. شکل ۱، طیفهای NMR دو همپار ساختاری، ۱،۱-دی کلرواتان و ۲،۱-دی کلرواتان را نشان می دهد. این دو ترکیب، هر دو، دارای فرمول تجربی یکسان،  $C_2H_4Cl_2$ ، هستند و بستگی نزدیکی دارند؛ اما طیفهای NMR آنها متفاوت است. این نکته، نشان می دهد که طیفهای NMR به ساختارهای مولکولها حساسیت فراوان دارند و می توانند برای تعیین ساختارهای مولکولی به کار گرفته شوند.

در این مقاله با شیوه تفسیر این گونه طیفهای NMR آشنا می شویم و آن را برای تعیین ساختارهای مولکولی به کار می گیریم. ما در اینجا بحث خود را به طیفهای NMR ناشی از مشاهده هسته های هیدروژن، یا پروتونها، در مولکول، محدود می سازیم. طیف بینی رزونانس مغناطیسی ناشی از پروتونها را دزونانس مغناطیسی پروتون (PMR) یا  $^1H$ -NMR می نامند. خواهیم دید که  $^1H$ -NMR، دستگاه حساسی برای بررسی شیوه آرایش اتمهای هیدروژن در مولکولهاست.

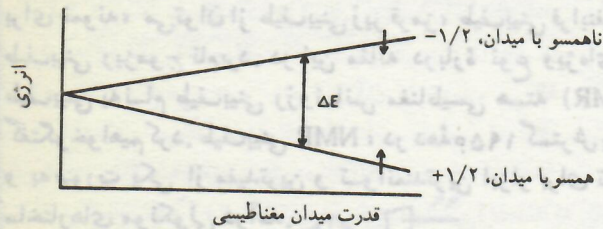
پروتونها مانند مغناطیسهای کوچک رفتار می کنند یکی از چهار عدد کوانتومی که یک الکترون در یک اتم را توصیف



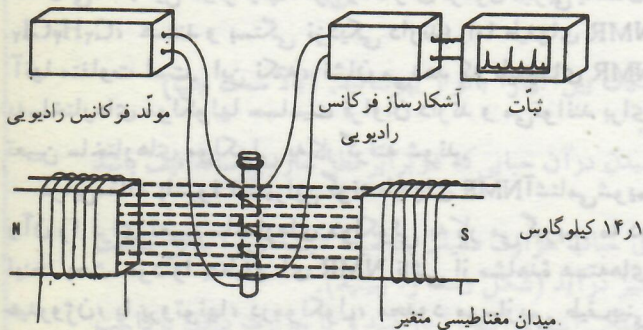
شکل ۳. در غیاب یک میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی، اسپین پروتونها به صورت تصادفی، مانند آنچه که در (الف) نشان داده شده است، جهتگیری می کنند. هنگامی که یک میدان مغناطیسی بیرونی اعمال می شود، پروتونها باید همسو یا ناهمسو با میدان قرار گیرند، (ب).



شکل ۴. پروتونی که با میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی همسو باشد (الف) انرژی کمتری نسبت به پروتونی که به صورت ناهمسو با میدان قرار گرفته باشد، داراست، (ب). تفاوت انرژی به صورت  $E_2 - E_1$  در شکل بالا، خواهد بود. هنگامی که پروتون همسو با میدان مغناطیسی در معرض تابش الکترومغناطیسی با فرکانس  $\nu$ ، به دست آمده از  $E_2 - E_1 = h\nu$ ، قرار گیرد، پروتون تابش را جذب کرده و جهتگیری ناهمسو با میدان مغناطیسی را اختیار می کند.



شکل ۵. نمایشی از انرژی یک پروتون همسو با میدان مغناطیسی اعمال شده یا ناهمسو با آن. بزرگی تفاوت انرژی  $\Delta E$ ، همان طور که نشان داده شده است، به صورت خطی با شدت میدان مغناطیسی بستگی دارد.



شکل ۶. نمایش نموداری یک طیف سنج رزونانس مغناطیسی پروتون. نمونه در میان قطبهای یک آهنربا، که قدرت آن قابل تغییر می باشد، قرار می گیرد. نمونه با تابش ناحیه فرکانس رادیویی تابیده می شود (۶۰ MHz). مقدار تابش جذب شده، توسط نمونه با آشکارساز فرکانس رادیویی که پرونداد آن وارد دستگاه ثبات می شود، مورد سنجش قرار می گیرد. شدت میدان مغناطیسی تغییر داده می شود و تابش فرکانس رادیویی جذب شده توسط نمونه سنجیده شده و بر حسب شدت میدان مغناطیسی، به وسیله ثبات، ترسیم می شود. نتیجه، یک طیف NMR است.

محورهای آنهاست. در رزونانس مغناطیسی پروتون، اسپینهای پروتونها به کار گرفته می شوند. پروتونها نیز تنها دارای دوارزش برای عدد کوانتومی اسپین هستند،  $\pm 1/2$ ، بنابراین می توان آنها را نظیر الکترونها، در حال چرخش پیرامون محورهایشان تصور کرد. بار چرخان، میدان مغناطیسی می آفریند، از این رو پروتون نظیر یک مغناطیس کوچک عمل می کند. اسپینهای  $\pm 1/2$  پروتون به دو جهتگیری متفاوت مغناطیس مربوط می شوند، (شکل ۲ را ببینید). هنگامی که یک میدان مغناطیسی بیرونی به مولکول پروتون دار اعمال می شود، مکانیک کوانتومی به ما می گوید که پروتونها بایستی اسپینهای خود را، همان طور که در شکل ۳ نمایش داده شده است، به صورت همسو یا ناهمسو با میدان اعمال شده درآورند. این دو، تنها جهتگیریهایی هستند که پروتونها می توانند در یک میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی پیدا کنند.

پروتونها در میدانهای مغناطیسی می توانند تابش الکترومغناطیسی را جذب کنند

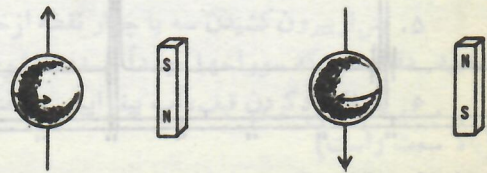
انرژی پروتونی که با میدان مغناطیسی همسو می باشد با انرژی پروتونی که با میدان مغناطیسی ناهمسو است، تفاوت دارد. انرژی پروتونی که با میدان مغناطیسی همسو است، پایینتر از انرژی پروتون ناهمسو با میدان مغناطیسی است. اگر پروتونی که با میدان مغناطیسی همسو می باشد، در معرض تابش الکترومغناطیسی با فرکانس معینی از  $\Delta E = h\nu$  قرار گیرد، آن گاه، تابش سبب خواهد شد تا پروتون دستخوش جهش از تراز انرژی پایینتر به تراز انرژی بالاتر شود، (شکل ۴ را ببینید).

مقدار جدایی انرژیهای پروتون در یک میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی، همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، باشدت میدان مغناطیسی متناسب است. اگر شدت میدان مغناطیسی را با  $H_0$  نمایش دهیم، آن گاه

$$\nu \propto H_0 \quad (1)$$

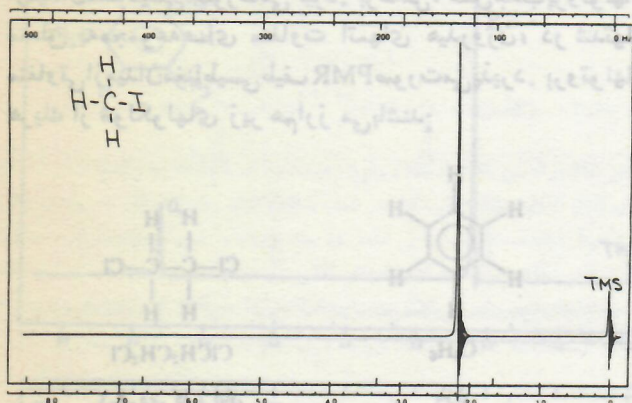
بنابراین، برای شدت ثابتی از میدان مغناطیسی، می توان فرکانس تابش الکترومغناطیسی را تا جایی تغییر داد که جذب رخ دهد، یا، برعکس، می توان فرکانس تابش را ثابت نگه داشت و شدت میدان مغناطیسی را تا جایی تغییر داد که جذب صورت پذیرد. بسیاری از طیف سنجهای تجاری PMR که برای ثبت جهشهای پروتون طراحی شده اند، فرکانس را در ۶۰ MHz ثابت نگه می دارند و میدان مغناطیسی را تغییر می دهند.

اجزای اصلی طیف سنج PMR در شکل ۶ نمایش داده شده است.

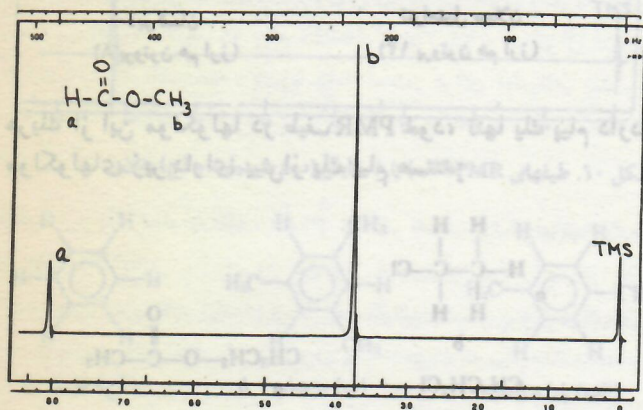


شکل ۲. یک بار چرخان، میدان مغناطیسی می آفریند، و به همین دلیل، پروتون نظیر یک آهنربای کوچک رفتار می کند. دو جهت ممکن برای اسپین، همان طور که در بالا نشان داده شده است، به دو جهتگیری متفاوت این آهنربا مربوط می شود.

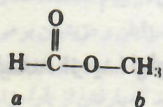
تنها يك پیام در طیف متیل یدید (شکل ۸) مشاهده می شود. تبیین این تفاوت، در شمار انواع اتمهای هیدروژنهای تهفته است که در دومولکول از لحاظ ساختار باهم تفاوت دارند. هر سه اتم هیدروژن در متیل یدید از لحاظ شیمیایی هم ارزند. همچنین، هر يك از همان محیط مغناطیسی متأثر می شوند که دیگر اتمها تأثیر می پذیرند. اما، تمام اتمهای هیدروژن در متیل فرمات از لحاظ شیمیایی و مغناطیسی هم ارز نیستند؛ دو نوع اتم هیدروژن متفاوت، از لحاظ ساختاری، وجود دارد. يك نوع شامل سه اتم هیدروژن در گروه  $\text{CH}_3$  و نوع دیگر شامل اتم هیدروژن روی گروه  $\text{C}=\text{O}$  می باشد. شکل ۹ نشان می دهد که در مورد هر يك از دو نوع اتم



شکل ۸. طیف رزونانس مغناطیسی پروتون متیل یدید،  $\text{CH}_3\text{I}$ . پیامی قوی در حدود ۲٫۲ بر روی محور افقی وجود دارد. این پیام از جذب توسط سه پروتون هم ارز متیل یدید برمی خیزد. پیام کوچکی که بر روی محور افقی، در صفر پدیدار شده است يك پیک مرجع است که فعلاً از آن چشمپوشی می کنیم.



شکل ۹. طیف PMR متیل فرمات.



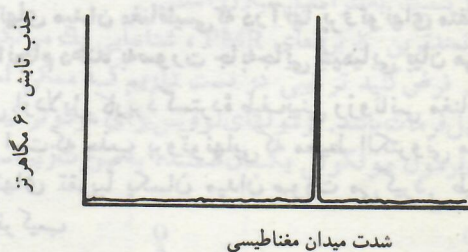
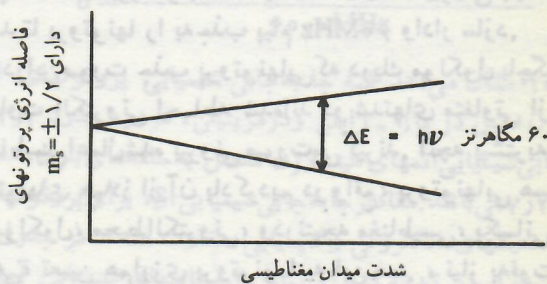
پیام کوچکی که در صفر ظاهر شده، مربوط به مرجع است و فعلاً آن را نادیده می گیریم. پیامهایی که در ۳٫۸ و ۸٫۱ آمده اند، به دو دسته از پروتونهای هم ارز در متیل فرمات تعلق دارند. توجه کنید که پیام مربوط به سه پروتونی که با نماد  $b$  مشخص شده است سه برابر پیام ناشی از پروتون  $a$  می باشد.

ماده هیدروژن (پروتون) دار در میان دو قطب يك مغناطیس بسیار قوی (حدود ۱۴۰۰۰ گاوس) که شدت میدان آن قابل تغییر است، قرار داده می شود. نمونه، در معرض تابش  $60 \text{ MHz}$  قرار می گیرد و مقدار تابش جذب شده توسط نمونه به کمک دستگاه ثبات آشکار می گردد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، هنگامی که شدت میدان مغناطیسی برای وقوع جهش در پروتونها مناسب باشد، مانند آنچه که در شکل ۷ نمایش داده شده است، تابش  $60 \text{ MHz}$  توسط نمونه جذب می شود.

جذب تابش را رزونانس گویند. هنگامی که رزونانس ناشی از پروتونها در يك میدان مغناطیسی باشد، آن را رزونانس مغناطیسی پروتون نامند. جذب تابش  $60 \text{ MHz}$  به صورت يك طیف رزونانس مغناطیسی پروتون، یا به طور ساده يك طیف PMR، آشکار شده و به ثبت می رسد. طیف PMR متیل یدید ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) در شکل ۸ نمایش داده شده است. پیک، یا پیام، قوی در این طیف، از سه اتم هیدروژن (پروتونهای) هم ارز در مولکول متیل یدید ناشی می شود.

### در يك مولکول، عمل جذب پروتونهای متفاوت در شدت های متفاوت میدان مغناطیسی صورت می گیرد

اگر عمل جذب تمام پروتونهای يك مولکول در مقدار یکسانی از شدت میدان مغناطیسی، صورت می گرفت، طیف بینی رزونانس مغناطیسی پروتون چندان توانمند و مفید نمی بود. طیف PMR متیل فرمات ( $\text{H}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) در شکل ۹ نمایش داده شده است. توجه کنید که در طیف متیل فرمات، دو پیام وجود دارد، در حالی که



شکل ۷. فاصله انرژی پروتون همسو یا ناهمسو با يك میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی با افزایش شدت میدان، به گونه ای که در شکل بالا نشان داده شده، افزایش پیدا می کند. هنگامی که شدت میدان مغناطیسی چنان باشد که فاصله انرژی با تابش  $60 \text{ MHz}$  که بر نمونه تابیده می شود، برابر شود، تابش  $60 \text{ MHz}$  توسط نمونه جذب شده و طیف PMR نشان داده شده در شکل ۸ را پدید می آورد. شرط لازم برای جذب، یارزونانس، را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\text{فاصله انرژی} = h\nu \quad (\nu = 60 \text{ MHz})$$

الکترونیهایش نیز توسط میدان مغناطیسی همسو شده، میدان مغناطیسی القایی جدیدی پدید می‌آورد که پروتون آن را نیز حس می‌کند. اثر میدان مغناطیسی القایی که توسط الکترونیهای مجاور یک پروتون پدید می‌آید این است که بدرجاتی کمتر یا زیاده‌تر، آن پروتون را از اثر میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی حفاظت می‌کنند. بنابراین، میدان مغناطیسی واقعی مؤثری که توسط پروتون حس می‌شود، تفاوت میان میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی،  $H_0$ ، و اثر حفاظتی ناشی از میدان مغناطیسی القایی پدید آمده از الکترونیهای مجاور پروتون می‌باشد. این میدان مؤثر را با معادله زیر می‌توان بیان کرد

$$H_{\text{حفاظتی}} = H_0 - H \quad (2)$$

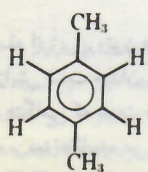
که در آن مؤثر  $H$ ، میدان مغناطیسی واقعاً مؤثر بر پروتون،  $H_0$  میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی و حفاظتی  $H$ ، حفاظت  $H_0$  توسط چگالی الکترون پیرامون پروتون است.

برای یک پروتون برهنه، در غیاب هر نوع اثر حفاظتی، شدت میدان مغناطیسی که باید اعمال شود تا پروتونها را وادار به جذب تابش  $60\text{MHz}$  کند بنابر محاسبه حدود  $1421$  کیلوگاوس است (در اینجا؛ مقدار واقعی اهمیتی ندارد). اما هنگامی که پروتون در یک مولکول جای دارد و در نتیجه، توسط الکترونها حفاظت می‌شود، بنابر معادله ۲ میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی باید بزرگتر از  $1421$  کیلوگاوس باشد. قدرت حفاظت ناشی از الکترونها با افزایش چگالی الکترونیهای نزدیک به پروتون افزایش می‌یابد. هرچه چگالی الکترون بیشتر باشد، حفاظت بیشتر است؛ به علاوه، هرچه حفاظت بزرگتر باشد، میدان اعمال شده بیرونی باید بزرگتر باشد تا پروتونها را به جذب پیام  $60\text{MHz}$  وادار سازد.

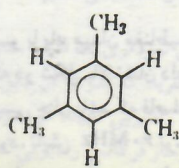
در این صورت جذب پروتونهایی که در یک مولکول با چگالیهای متفاوت الکترونی احاطه شده‌اند در شدتهای متفاوتی از میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی صورت می‌گیرند. آنچه پیشتر به صورت پردتوهای هم‌انداز آن یاد کردیم در واقع، پروتونهایی هستند که در مولکول، محیط الکترونی، و در نتیجه مغناطیسی، یکسانی دارند. گاهی، تعیین هم‌اندازی پروتونها به این معنی، نیاز به فوت و فن ویژه‌ای دارد، اما در اینجا توجه ما به مواردی ساده و سرراست است.

شدتهای میدان مغناطیسی که در آنها پروتونهای متفاوت عمل جذب را انجام دهند به صورت جا به جایی شیمیایی بیان می‌شوند.

یکی از دلایل کاربرد گسترده طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی پروتون آن است که جذب پروتونهایی که محیط الکترونی مشابه دارند در شدتهای تقریباً یکسان میدان صورت می‌گیرد. طیفهای PMR دو ترکیب



پارا-زایلین



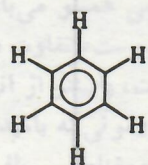
مزیلین

در شکل ۱۵ نمایش داده شده است. توجه کنید که طیفهای PMR

هیدروژن (پروتون) عمل جذب در شدت متفاوتی از میدان مغناطیسی صورت می‌گیرد. بنابراین، طیف رزونانس مغناطیسی پروتون، شمار انواع اتمهای هیدروژن متفاوت یک مولکول را در اختیار ما قرار می‌دهد. توجه کنید که دو پیام شکل ۹ دارای اندازه‌های یکسان نیستند. خواهیم دید که این پدیده در مواردی که مجموعه‌های اتمهای هیدروژن که از لحاظ ساختار متفاوت هستند دارای شمار متفاوتی از اتمهای هیدروژن (پروتونها) باشند، مشاهده می‌شود.

هر مجموعه متفاوت از اتمهای هیدروژن هم‌ارز، پیام متفاوتی در طیف PMR پدید می‌آورد

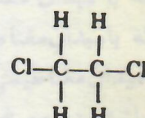
در طیف PMR، عمل جذب پروتونهای متعلق به مجموعه‌ای از اتمهای هیدروژن که از نظر شیمیایی هم‌ارز هستند، در شدت یکسانی از میدان مغناطیسی صورت می‌گیرد. برعکس، عمل جذب پروتونهای متعلق به مجموعه‌های متفاوت اتمهای هیدروژن، در شدتهای متفاوتی از میدان مغناطیسی طیف PMR صورت می‌پذیرد. پروتونهای هر یک از مولکولهای زیر هم‌ارز می‌باشند:



$C_6H_6$

بنزن

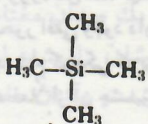
(۶ پروتون هم‌ارز)



$ClCH_2CH_2Cl$

۱،۲-دی‌کلرواتان

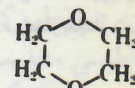
(۴ پروتون هم‌ارز)



$(CH_3)_4Si$

تترامتیل سیلان

(۱۲ پروتون هم‌ارز)

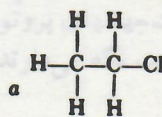


$C_4H_{10}O$

دی‌اکسان

(۸ پروتون هم‌ارز)

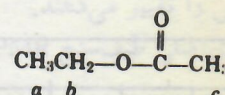
هر یک از این مولکولها در طیف PMR خود، تنها یک پیام دارد. مولکولهای زیر دارای بیش از یک پیام هستند:



$CH_3CH_2Cl$

کلرواتان

(۲ پیام)



$CH_3CH_2O-C(=O)-CH_3$

اتیل استات

(۳ پیام)

پروتونهایی که هم‌ارز نیستند از میدانهای مغناطیسی متفاوتی متأثر می‌شوند

گفتیم که عمل جذب پروتونهای ناهم‌ارز در شدتهای متفاوتی از میدان مغناطیسی صورت می‌گیرد اما علت این امر را بیان نکردیم. هنگامی که مولکولی در میدان مغناطیسی بیرونی قرار می‌گیرد،



جدول ۱. جابه‌جایی شیمیایی پروتون‌هایی که در پیرامون‌های شیمیایی یا الکترونی متفاوتی هستند

نوع ترکیب	نوع پروتون (الف/ب)	مثال (ب)	δ
آلکان	تترامتیل سیلان	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	۰
آلکان	RCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	۰.۸-۱.۰
آلکان	R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	۱.۲-۱.۴
آلکان	R <sub>3</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH	۱.۴-۱.۶
آروماتیک	ArH	بنزن	۶.۰-۸.۵
آروماتیک	ArCH <sub>3</sub>	پارا زایلن	۲.۲-۲.۵
آلکیل کلرید	RCH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	۳.۴-۳.۸
آلکیل برمید	RCH <sub>2</sub> Br	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	۳.۳-۳.۶
آلکیل یدید	RCH <sub>2</sub> I	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I	۳.۱-۳.۳
اتر	ROCH <sub>2</sub> R	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	۳.۳-۳.۹
استر	R-C(=O)-OCH <sub>2</sub> R	CH <sub>3</sub> -C(=O)-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	۳.۷-۴.۱
استر	RCH <sub>2</sub> -C(=O)-OR	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -C(=O)-OCH <sub>2</sub>	۲.۰-۲.۲
کتون	RC(=O)CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> CC(=O)CH <sub>3</sub>	۲.۱-۲.۶

الف. نماد R نمایشگر یک گروه آلکیل، نماد Ar، نمایشگر یک حلقه بنزن.  
ب. در زیر هیدروژن‌هایی که در ستون‌های دوم و سوم به یکدیگر مربوط هستند، خط کشیده شده است.

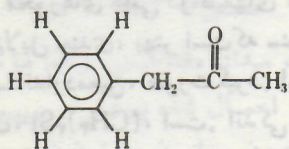
گروه متیل است. یکی از گروه‌های متیل به یک اتم اکسیژن و دیگری به یک اتم کربن متصل شده است. در نتیجه، این دو گروه متیل هم‌ارز نیستند و متیل استات دومجموعه پروتون‌های هم‌ارز، هر مجموعه شامل سه پروتون، دارد. فرمول لوویس اتیل فرمات نشان می‌دهد که سه مجموعه متفاوت پروتون در این مولکول وجود دارد. در طیف PMR، تنها دو پیام مشاهده شده است و می‌توان نتیجه گرفت که ماده ناشناخته، متیل استات است. برای اطمینان بیشتر، توجه کنید که موقعیت‌های دو پیام با مقادیر داده شده در جدول ۱ سازگارند.

ناحیه زیر یک پیک در طیف PMR نشانگر شمار پروتون‌های هم‌ارز در مجموعه است

اندازه‌های نسبی دو پیک در شکل ۹، بازتاب شمار پروتون‌های هم‌ارز در هر مجموعه است. هر پروتون یک مجموعه در پیام مشاهده شده مشارکت می‌کند و از این رو بزرگی یک پیام با شمار پروتون‌های پدیدآورنده آن پیام متناسب است. شمار پروتون‌های هم‌ارز در دو مجموعه پروتون در متیل فرمات نسبت ۳/۱ دارند که با بزرگی نسبی پیامها در شکل ۹ به خوبی مطابقت دارد. همین‌طور، اندازه‌های نسبی پیکها در شکل ۱۰ الف، ۱۰ ب و ۱۱ (به ترتیب، ۳/۲، ۳/۱ و ۱/۱) نشان دهنده شمار نسبی پروتون‌ها در هر مورد است. «بزرگی» یک پیام، نه با بلندی آن، بلکه با سطح زیر پیام سنجیده می‌شود. طیف PMR بنزیل متیل کتون در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

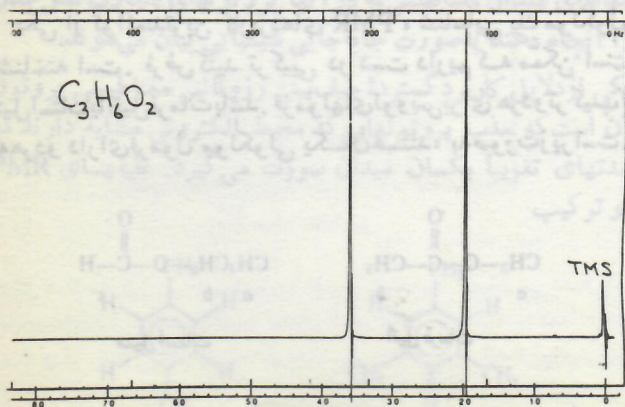
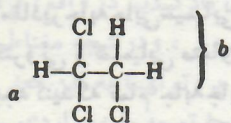
جدول ۲. برخی الگوهای شکافتگی چندگانه که در طیف‌های PMR مشاهده شده است

شمار خط‌های نزدیک به هم	نام	بزرگی نسبی پیکها	الگوی ایده‌آل
یک	یکتایی	۱	
دو	دوتایی	۱/۱	
سه	سه‌تایی	۱/۲/۱	
چهار	چهارتایی	۱/۳/۳/۱	

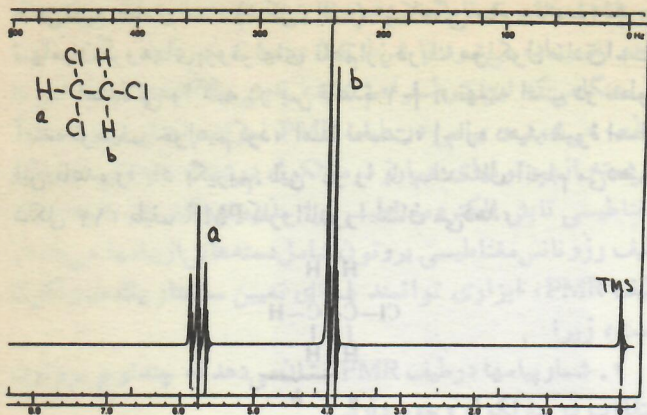


توجه کنید که بلندی پیام‌های ناشی از پروتون‌های نشان داده شده با نمادهای a و c تقریباً یکی است، اما پیام آمده در ۷.۲ پهنتر می‌باشد. تعیین وسعت نسبی ناحیه‌ها با چشم دشوار است، اما، سطح زیر پیک را می‌توان به روش الکترونیکی با یک طیف‌سنج PMR سنجید. در حقیقت، در بسیاری از طیف‌سنج‌های جدید، جابه‌جایی شیمیایی و مساحت نسبی هر یک از پیکها به صورت عددی بر روی طیف چاپ می‌شود. مساحت نسبی زیر سه پیام شکل ۱۲ برابر ۵/۲/۳ می‌باشد که با فرمول لوویس بنزیل متیل کتون سازگار است.

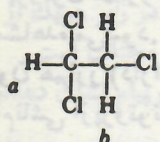
در طیف‌های PMR، بسیاری از پیامها به پیام کوچکترا شکافته شده‌اند. طیف‌های PMR، دارای خصیصه مهم دیگری هستند که تا کنون آنرا مورد بحث قرار نداده‌ایم. برای ملاحظه این خصیصه جدید، اجازه بدهید ۱، ۱، ۲-تری کلرواتان را مورد بررسی قرار دهیم.



شکل ۱۱. طیف PMR ترکیبی با فرمول تجربی C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. با استفاده از این طیف، می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب ناشناخته، متیل استات CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> است، یا اتیل فرمات، HCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

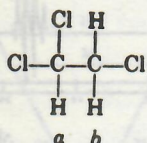


شکل ۱۳. طیف PMR ۱، ۱، ۲-تری کلرواتان



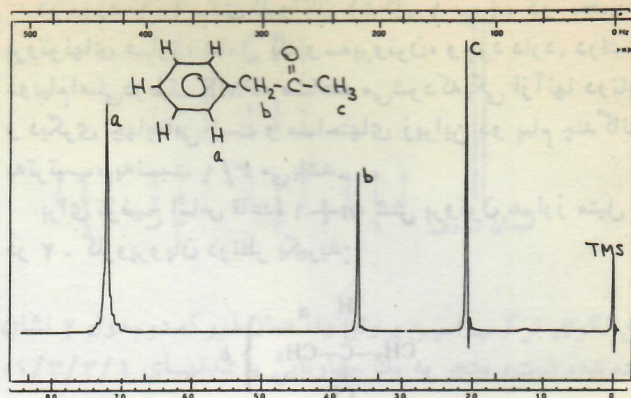
در ساختار لوئیس بالا دو دسته پروتون وجود دارد که با نمادهای *a* و *b* مشخص شده‌اند. به جای آنکه تنها دو پیام تکی در طیف پدیدار شود، پیامی شامل سه پیک نزدیک به همدیگر (یک سه‌تایی) و پیامی شامل دو پیک نزدیک به همدیگر (یک دوتایی) مشاهده می‌شود. گفته می‌شود که پیامهای ناشی از دو دسته پروتون، شکافته شده‌اند. مساحت‌های نسبی زیر هر یک از دو پیام چندگانه ۲/۱ می‌باشد که با شمار پروتونهای هم ارز در هر دسته سازگار است.

شکافتگی را با قاعده ساده‌ای، که به قاعده  $n+1$  مشهور است، می‌توان پیشگویی کرد. قاعده  $n+1$  می‌گوید: اگر پروتونی دارای  $n$  پروتون مجاور هم‌ارز باشد، در این حالت پیام PMR آن به  $n+1$  پیام نزدیک به هم شکافته می‌شود. هر پروتون از شمار پروتونهای هم‌ارز اتمهای کربن متصل به اتم کربنی که خود با آن پیوند دارند، متأثر می‌شود. برای نمایش قاعده  $n+1$ ، مولکول ۲،۱،۱-تری کلرواتان را در نظر بگیرید (شکل ۱۳)،

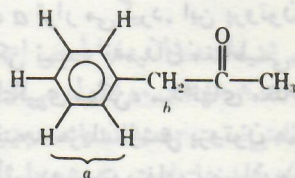


دو پروتونی که با نماد *b* مشخص شده‌اند، پروتونهای همسایه پروتون *a* می‌باشند. هر دو مجموعه پروتون، به اتمهای کربن مجاور متصل شده‌اند. در نتیجه دو پروتون *b* پیام ناشی از پروتون *a* را به صورت یک سه‌تایی ( $3 = 2 + 1 = n + 1$ ) می‌شکافند. پروتون *a* نیز، به نوبه خود، پیام ناشی از پروتونهای *b* را به صورت یک دوتایی ( $2 = 1 + 1 = n + 1$ ) می‌شکافد. مساحت نسبی دو پیام، به‌رحال، هنوز هم برابر ۱/۲ است که با شمار پروتونهای هم‌ارز در هر دسته، سازگار می‌باشد.

باید این نکته مهم را به‌خاطر سپرد که برای پروتونهای هم‌ارز، شکافتگی پیام وجود ندارد. بنابراین، در اتان،  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ، شکافتگی پیام مشاهده نمی‌شود. هر شش پروتون اتان هم‌ارز هستند و به همین دلیل سبب شکافتگی نمی‌شوند. در مورد ۲،۱-دی کلرواتان نیز،



شکل ۱۴. طیف PMR بنزیل متیل کتون



این طیف نشان می‌دهد که بلندی نسبی پیامها نمی‌تواند تعداد نسبی پروتونها در هر دسته هم‌ارز را به دست دهد، بلکه مساحت نسبی زیر هر یک از پیامها باید مورد استفاده قرار گیرد. گرچه بلندی پیامهای *a* و *c* تقریباً یکی است، مساحت زیر آنها به نسبت ۵/۳ می‌باشد. تعیین این نسبت با چشم دشوار است، اما، طیف سنجهای PMR می‌توانند سطح زیر پیامها را با شیوه الکترونیکی اندازه‌گیری کنند.

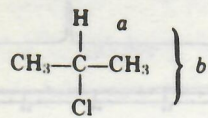
در این مولکول دو مجموعه پروتون وجود دارد. مجموعه نخست، شامل یک پروتون و مجموعه دیگر شامل دو پروتون هم‌ارز است. در نتیجه، پیش‌بینی می‌کنیم که طیف PMR شامل دو پیام به نسبت ۱/۲ خواهد بود. طیف PMR در شکل ۱۴ نمایش داده شده است. طیف، پیچیده‌تر از آن است که انتظارش را داشتیم. به جای دو پیک تکی، دو گروه پیکهای بافاصله اندک داریم. گروه نخست، شامل سه پیک نزدیک به همدیگر (با نماد *a*) و گروه دیگر شامل دو پیک نزدیک به همدیگر (با نماد *b*) می‌باشد.

گفته می‌شود که پیامهای ناشی از دو مجموعه پروتون در ۲،۱،۱-تری کلرواتان، شکافته شده‌اند. سه پیک *a* که با نماد *a* در شکل ۱۳ مشخص شده‌اند سه‌تایی خوانده می‌شوند و دو پیک دارای نماد *b* دوتایی نامیده می‌شوند. سایر انواع شکافتگی را بعداً مورد بحث قرار خواهیم داد، جدول ۲ خواص برخی از آنها را خلاصه می‌کند. توجه کنید که طیف آورده شده در شکل ۱۳ شامل یک دوتایی و یک چهارتایی است.

مساحت پیامهای سه‌تایی و دوتایی در شکل ۱۳، همان‌طور که پیش‌بینی کرده بودیم، است، اما، راستی چرا شکافتگی رخ می‌دهد؟ گفتیم که پروتونها نظیر آهنرباهای کوچک رفتار می‌کنند و میدانهای مغناطیسی ویژه خود را پدید می‌آورند. بنابراین، هر پروتون، علاوه بر میدان میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی و میدانهای مغناطیسی ناشی از الکترونهای مجاور، تحت تأثیر میدان ناشی از پروتونهای مجاور نیز، که پروتونهای متصل به اتمهای کربن مجاور هستند، قرار می‌گیرد. اثر پروتونهای مجاور چنان است که در پیام پروتون مورد نظر شکافتگی پدید می‌آورد.

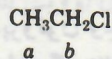
در مورد ۱، ۱- دی کلرواتان (شکل ۱ ب)، دو مجموعه پروتونهای هم ارز، شامل یک و سه پروتون، وجود دارد. در نتیجه دو پیام اصلی در طیف PMR، مشاهده می شود که یکی از آنها دوتایی و دیگری چهارتایی است و مساحتهای زیرین دو پیام چند گانه، به ترتیب، به نسبت ۳/۱ می باشد.

برای توضیح اساس قاعده ۱-n، شش پروتون هم ارز متیل را در ۲- کلروپروپان در نظر بگیرید:

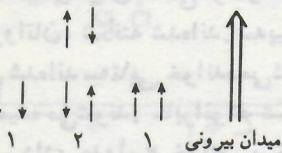


هر یک از این پروتونهای شش گانه، تحت تأثیر میدان مغناطیسی ناشی از پروتون  $a$  قرار می گیرد. این پروتون می تواند در یکی از دو جهت گیری ممکن نسبت به میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی قرار گیرد. دو جهت گیری ممکن، میدانهای مغناطیسی متفاوتی پدید می آورند و در نتیجه هر یک از شش پروتون هم ارز گروههای متیل می تواند تحت تأثیر دوشدت متفاوت میدان مغناطیسی قرار گیرد. نتیجه این می شود که جذب پروتونهای متیل در دو موقعیت طیف PMR که اندک تفاوتی باهم دارند صورت می گیرد و یک دوتایی پدید می آورند.

حال، موردی را در نظر بگیرید که مجموعه پروتونهای هم ارز مجاور شامل دو پروتون باشد. نمونه ای از این مورد، کلرواتان



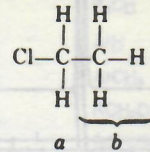
است که طیف PMR آن در شکل ۱۴ نمایش داده شده است. پروتونهای متیلی ( $a$ ) تحت تأثیر میدان حاصل از دو پروتون متیل هم ارز مجاور ( $b$ ) قرار می گیرند. هر یک از این دو پروتون بایستی همسویا ناهمسو با میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی باشند. این شرط منجر به چهار احتمال می شود،



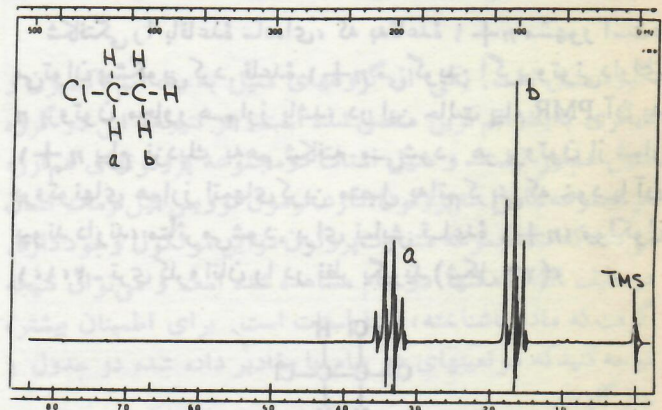
چون تمیز دادن یک پروتون هم ارز از دیگری امکان پذیر نیست، دو ترکیب میانی ( $\uparrow \downarrow$  و  $\downarrow \uparrow$ )، میدان یکسانی پدید می آورند که البته دو برابر ترکیبهای دیگر ( $\uparrow \uparrow$  یا  $\downarrow \downarrow$ ) امکان موجودیت دارد. بنابراین، پیام پروتونهای متیل در کلرواتان به صورت یک سه تایی شکافته می شود که پیک میانی سه تایی دو برابر اندازه دو پیک دیگر می باشد. همین امر منجر به الگوی ۱/۲/۱ سه تایی در جدول ۲ می شود.

برای نمایش شکافتگی ناشی از یک مجموعه سه تایی از پروتونهای مجاور هم ارز می توانیم کلرواتان را به کار ببریم. با استفاده از استدلال پیشین، می توان نوشت،

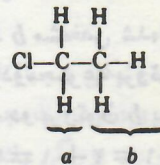
همین نکته صادق است (شکل ۱ الف). شکافتگی پیام قاعده ۱-n، تنهامیان گروههای پروتونهای ناهم ارز در یک مولکول صادق است. ما استدلالی را که در پس قاعده ۱-n نهفته است در سطور آینده توصیف خواهیم کرد، اما نخست، اجازه دهید شیوه اعمال این قاعده را یاد بگیریم. این کار را با یک مثال انجام می دهیم. شکل ۱۴، طیف PMR کلرواتان را نشان می دهد،



در این ترکیب دو مجموعه پروتون هم ارز وجود دارد و بنابراین دو پیام در طیف PMR آن مشاهده می شود. دو پروتونی که با نماد  $a$  مشخص شده اند، سه پروتون هم ارز (دارای نماد  $b$ ) دز همسایگی خود دارند. بنابراین، پیام ناشی از پروتونهای  $a$  توسط سه پروتون همسایه به صورت چهارتایی ( $n+1 = 3+1 = 4$ ) شکافته می شود. پیام ناشی از سه پروتون  $b$  به وسیله دو پروتون دارای نماد  $a$  به صورت سه تایی ( $n+1 = 2+1 = 3$ ) درمی آید. مساحتهای نسبی پیام چهارتایی و پیام سه تایی دارای نسبت ۲/۳ هستند که با شمار پروتونها در هر مجموعه هم ارز مطابقت دارد.



شکل ۱۴. طیف PMR کلرواتان



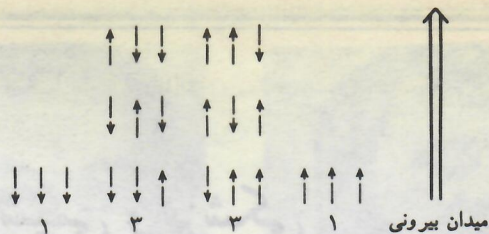
دو دسته پروتون هم ارز وجود دارد که بانمادهای  $a$  و  $b$  در ساختار لويس بالا، مشخص شده اند. دو پیام ناشی از دو دسته پروتون به صورت چهارتایی و سه تایی شکافته شده اند. پیام چهارتایی ناشی از پروتونهای  $a$  است که با نماد  $a$  متمایز شده اند، علت چهارتایی بودن پیام این است که سه پروتون همسایه وجود دارد که بانماد  $b$  مشخص شده اند ( $n+1 = 3+1 = 4$ ). پیام سه تایی از پروتونهای  $b$  ناشی شده است. علت سه تایی بودن آن، وجود دو پروتون همسایه می باشد که دارای نماد  $a$  هستند ( $n+1 = 2+1 = 3$ ). مساحت نسبی زیر دو پیام چند گانه ۲/۳ است، که با شمار پروتونهای هم ارز در دو دسته ای که، به ترتیب، با نمادهای  $a$  و  $b$  مشخص شده اند، سازگار است.

می باشد، به نمونه تابیده می شود و شدت میدان مغناطیسی اعمال شده تغییر داده می شود تا شرط  $h\nu = \Delta E$  فراهم آید. هنگامی که این شرط فراهم شود، تابش  $60\text{MHz}$  توسط نمونه جذب می شود و پیامی در طیف PMR نمونه پدیدار خواهد شد. هر دسته از پروتونهای هم ارز در مولکول در شدت متفاوتی از میدان مغناطیسی تابش الکترومغناطیسی را جذب می کند. در نتیجه، یک طیف رزونانس مغناطیسی پروتون شامل دسته هایی از پیامها می باشد. طیف PMR، ابزاری توانمند برای تعیین ساختار یک مولکول است، زیرا

۱. شمار پیامها در طیف PMR نشان می دهد که چند نوع پروتون متفاوت در مولکول وجود دارد.
۲. موقعیت پیامها نشانگر محیط الکترونی هر نوع پروتون است.
۳. مساحت های نسبی در زیر هر یک از پیامها نشان دهنده شمار پروتونها در هر مجموعه مختلف است.
۴. الگوی شکافتگی هر پیام نشان دهنده شمار پروتونهای هم ارز همسایه می باشد.

### ترجمه عیسی یاوری

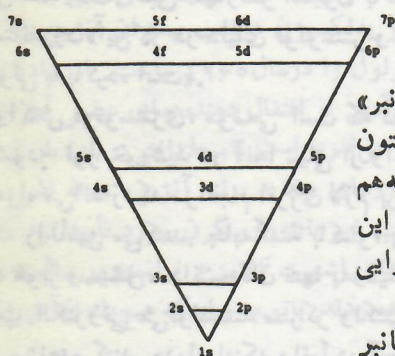
● Proton Magnetic Resonance Spectroscopy  
Donald A. McQuarrie  
Journal of Chemical Education, May 1988



این الگوی ترکیب اسپین پروتونها، همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، منجر به یک چهارتایی با شدتهای  $1/3/3/1$  می شود.

### چکیده

هنگامی که مولکولی در یک میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی قرار می گیرد، اسپینهای هسته های مولکول می توانند تنها دارای جهت گیریهای معین و ثابتی نسبت به میدان باشند. در مورد هسته های هیدروژن (پروتونها)، اسپینها بایستی همسو یا ناهمسو با میدان مغناطیسی قرار گیرند. انرژی پروتونها در این دو جهت گیری ممکن، متفاوت است و پروتونها می توانند با جذب یا نشر تابش الکترومغناطیسی، با فرکانس داده شده با  $\Delta E = h\nu$ ، از یک جهت گیری به جهت گیری دیگر انتقال پیدا کنند. فاصله انرژیهای  $\Delta E$ ، دو جهت گیری ممکن پروتونها به قدرت میدان مغناطیسی اعمال شده بیرونی بستگی دارد. در عمل، تابش الکترومغناطیسی که فرکانس آن  $60\text{MHz}$



### شیوه به خاطر سپاری ساده برای آرایش الکترونی

تعدادی از متون شیمی مقدماتی آرایش الکترونی را با استفاده از راه «میانبر» آموزش می دهند. یکی از راههای میانبر به این ترتیب است که تعدادی ستون موازی رسم کرده و آنها را با پیکانهای موازی که ابتدا و انتهایشان به هم وصل است، قطع کنیم. یک میانبر دیگر استفاده از قاعده « $1-2-3-4-5$ » است. این میانبرها راههای خوبی هستند و در اکثر موارد به نحو رضایت بخشی کارایی دارند.

هدف این مقاله ارائه میانبر دیگری است. برای استفاده از این میانبر

باید شش مثلث مشابه مانند شکل روبه رو رسم و نامگذاری کرد. اضلاع چپ و راست منحصرأ به اوربیتالهای s و p اختصاص دارند. دو قاعده مربوط به اوربیتال d و دو قاعده دیگر مخصوص اوربیتالهای d و f داریم. مثلث از پایین به بالا و از چپ به راست خوانده می شود. دانستن اینکه اوربیتالهای s، p، d و f به ترتیب حداکثر ۲، ۶، ۱۰ و ۱۴ الکترون گنجایش دارند، الزامی است. از رأس s شروع کرده ضلع چپ را تا نقطه «۲s» دنبال می کنیم و از اینجا به طرف راست قاعده را تا نقطه «۲p» می خوانیم. همین روش را ادامه می دهیم تا تمام الکترون مصرف شود. خواندن را می توان بین اضلاع درون یکی از قاعده ها ختم کرد. جای اوربیتالهای d و f بین اضلاع با تعریف «گذار عناصر واسطه» مناسب است. «گذار» به عنوان عبور از یک «حالت»، «شکل»، «مرحله»، «فعالیت»، «موقعیت»... به دیگری تعریف می شود.

ترجمه علی مهاجر

● Journal of Chemical Education, August 1988